

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

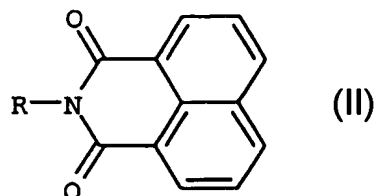
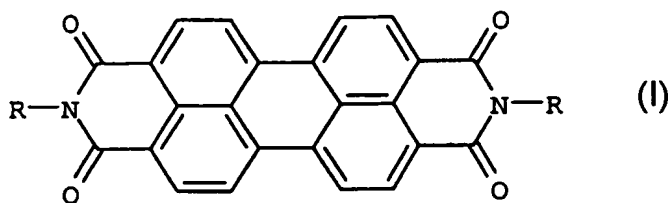
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/091345 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 5/62, 57/08, C07D 221/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03901
- (22) Internationales Anmeldedatum: 15. April 2003 (15.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 18 618.9 25. April 2002 (25.04.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUNG, Bernhard [DE/DE]; Waldhofstr. 1, 68169 Mannheim (DE). MÜLLER, Felix [DE/DE]; Lorschei Ring 18f, 67227 Frankenthal (DE). BÖHM, Arno [DE/DE]; Kirchwaldstrasse 75, 68305 Mannheim (DE). HELFER, Willi [DE/DE]; Hauptstr.122, 67159 Friedelsheim (DE). WEYRAUCH, Volker [DE/DE]; Im Ringgarten 5, 67146 Deidesheim (DE). HENNING, Georg [DE/DE]; Thorwaldenstr.3, 67061 Ludwigshafen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PERYLEN-3,4:9,10-TETRACARBOXYLIC ACID DIIMIDES AND PERYLEN-3,4:9,10-TETRACARBOXYLIC ACID DIANHYDRIDE AND NAPHTALENE-1,8-DICARBOXYLIMIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PERYLEN-3,4:9,10-TETRACARBONSÄUREDIIIMIDEN UND PERYLEN-3,4:9,10-TETRACARBONSÄUREDIANHYDRID SOWIE VON NAPHTALIN-1,8-DICARBONSÄUREIMIDEN



(57) Abstract: Production of perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid diimides of general formula (I), where R = C₁-C₃₀ alkyl, the carbon chain of which may be interrupted by one or several -O- groups and/or is substituted with C₅-C₈ cycloalkyl, which can be mono- or multiply-substituted by C₁-C₆ alkyl, phenyl or phenyl-C₁-C₆ alkyl, which can each be mono- or multiply-substituted with C₁-C₁₈ alkyl and/or C₁-C₆ alkoxy, and mono- or multiply-substituted by -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ and/or -COOR¹; C₅-C₈ cycloalkyl, the carbon skeleton of which may be interrupted by one or more -O-, -S- and/or -NR²- groups and/or mono- or multiply-substituted with C₁-C₆ alkyl; phenyl, phenyl-C₁-C₆ alkyl, naphthyl or heteroaryl, which may be mono- or multiply-substituted with C₁-C₁₈ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, phenylazo, naphthylazo, pyridylazo, pyrimidylazo, cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ and/or -COOR¹; R¹ = C₁-C₆ alkyl, C₅-C₈ cycloalkyl, phenyl or phenyl-C₁-C₆ alkyl; R² = C₁-C₆ alkyl, phenyl or phenyl-C₁-C₆

alkyl, by dimerisation of a naphthalene-1,8-dicarboximide of formula (II), whereby the dimerisation is carried out in a reaction medium essentially comprising a non-polar aprotic organic solvent and a base comprising an alkali metal and the leuco form of the perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid diimide precipitating as the alkali metal salt then reoxidised in the presence of a polar solvent. The invention also relates to the production of perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid anhydride and naphthalene-1,8-dicarboximides.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel (I) (R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann; C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann; Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann; R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl; R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl) durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel (II) indem man die Dimerisierung in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium durchführt und die dabei als Alkalimetallsalz anfallende Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids anschließend in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert, sowie Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden.

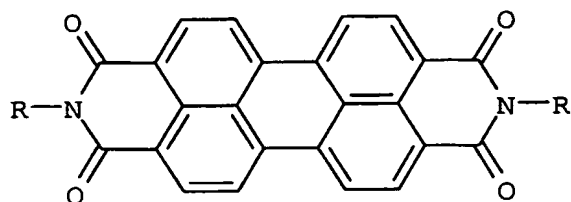
Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimiden und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid sowie von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allge-

10 meinen Formel I



I

15

20 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

30

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35

Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

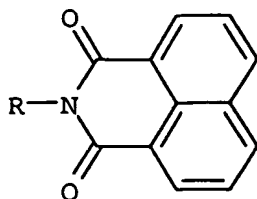
40

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

45 durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel II

2



II

5
10 Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid durch Modifizierung des Verfahrens zur Herstellung der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung der als Ausgangsprodukt für diese Herstellungsverfahren dienenden Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide II sowie neue Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide IIB.

20 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide (I; im folgenden kurz "Perylimide" genannt) finden seit langem aufgrund ihrer herausragenden anwendungstechnischen Eigenschaften (Farbbrillanz, hohe thermische, chemische und photochemische Stabilität, hohe Fluoreszenz) als Küpenfarbstoffe, Pigmente und Fluoreszenzfarbstoffe Verwendung. Weiterhin werden die Perylimide I für reprographische
25 Prozesse, in der Elektrophotographie, in Fluoreszenzsolarkollektoren, in der Photovoltaik, als Laserfarbstoffe, als Aktivkomponente in Chemilumineszenzanwendungen, in elektrolumineszenten Vorrichtungen und in Modellsystemen für molekulare Schalter eingesetzt.

30 Es ist seit langem bekannt, daß unsubstituiertes Perylimid durch Verschmelzen von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (im folgenden kurz "Naphthalimid" genannt) mit Kaliumhydroxid oder Mischungen von Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid und anschließende Reoxidation der intermediär gebildeten "Leukoform" hergestellt werden
35 kann (vgl. z.B. EP-A-525 538). Bei dieser Kondensation können Natriumacetat (EP-A-54 806) oder Glykole (US-A-3 446 810) zur Erhöhung der Ausbeute zugesetzt werden.

40 Analog sind, allerdings in unbefriedigender Ausbeute und nur unter erheblichem apparativen Aufwand zur Abtrennung unerwünschter Verunreinigungen, durch alkalisches Verschmelzen von N-Methyl-, N-Ethyl- und N-Phenyl-naphthalimid die entsprechenden N,N'-disubstituierten Perylimide zu erhalten (DE-PS-276 956). Weitere
45 N,N'-disubstituierte Perylimide, z.B. solche, die an den Stickstoffatomen durch substituierte Phenylreste oder durch funktionalisierte Alkylreste substituiert sind, können nach diesem Verfah-

ren nicht hergestellt werden. Zudem ist die aus ökologischen und ökonomischen Gründen notwendige Wiederaufarbeitung der verwendeten Schmelzen sehr energieintensiv und technisch aufwendig.

- 5 In Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku 8, Seite 85-95 (1996, veröffentlicht 1997) (Chemical Abstracts 127: 264199g) ist die Herstellung von unsubstituiertem Perylimid durch Dimerisierung von Naphthalimid in Diethylenglykoldimethylether in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat und 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]-5-nonen beschrieben.
- 10 ben. Nach dem hier vorgestellten Reaktionsmechanismus ist die gleichzeitige Anwesenheit der sterisch gehinderten bicyclischen Stickstoffbase, der Kalium enthaltenden Base und des chelatisierenden Lösungsmittels essentiell und führt zur Bildung eines Komplexes, welcher die Bildung des Perylimids ermöglicht.
- 15 In der zugehörigen JP-A-194 746/1997 sowie J. Org. Chem. 2001, 66, Seite 94-98 werden auch Heptan, Toluol, Chinolin und Cyclohexylamin als Lösungsmittel für die Herstellung von unsubstituiertem Perylimid eingesetzt. Weiterhin sollen in Diethylenglykoldimethylether auch N,N'-Dimethyl-, N,N'-Dioctyl-, N,N'-Dicyclohexyl-, N,N'-Diphenyl-, N,N'-Bis(p-methoxyphenyl)-, N,N'-Bis(p-chlorphenyl)-, N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)-, N,N'-Dibenzyl- und N,N'-Bis(p-phenylazophenyl)perylimid erhältlich sein. Die Ausbeuten für diese Produkte schwanken und liegen bei
- 20 der überwiegenden Zahl der Substrate selbst bei Verwendung extremer Basenüberschüsse (27 Äquivalente Kalium-tert.-butylat und 27 Äquivalente 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]-5-nonen) nur bei < 50%.

- Dieses Verfahren hat neben den niedrigen Ausbeuten eine Reihe von weiteren Nachteilen. So läßt die Reinheit der erhaltenen substituierten Perylimide oft zu wünschen übrig. Zudem ist das Verfahren aufgrund des hohen Preises der in großem Überschuß eingesetzten bicyclischen Stickstoffbasen auch bei deren weitgehender, nur über eine aufwendige fraktionierte Destillation zu bewerkstelligender Rückführung aus Kostengründen nicht im industriellen Maßstab einsetzbar.
- 30
- 35

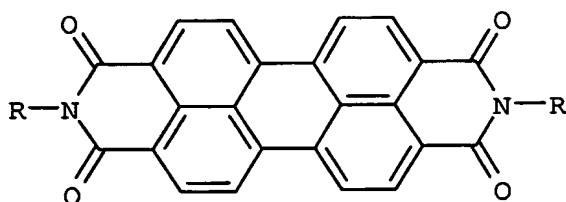
- Zur Herstellung der als Ausgangsprodukte für die Perylimidherstellung dienenden Naphthalimide II sind verschiedene von
- 40 Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid ausgehende Verfahren beschrieben: die Umsetzung mit Anilin in Essigsäure, mit tert.-Butylamin, 1,1-Dimethylpropylamin oder o-Nitroanilin in Substanz, mit primären C₁-C₄-Alkylaminen in Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Pyridin oder Picolin in Anwesenheit von Phosphortrichlorid,
- 45 Phosphorylchlorid oder Thionylchlorid sowie mit kurzkettigen, wasserlöslichen Alkylaminen in wäßrigen Medien (vgl. Pol. J.

Chem. 55, Seite 555-563 (1981), Zh. Org. Khim. 21, Seite 2415-2423 (1985), IN 141431).

Diese Verfahren sind jedoch in verschiedener Hinsicht nicht zufriedenstellend: Es werden nur unbefriedigende Ausbeuten erzielt und/oder verunreinigte Produkte erhalten. Außerdem sind die Verfahren nicht universell einsetzbar. Nur wenige primäre Amine können so mit Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid umgesetzt werden, insbesondere sterisch stark gehinderte oder reaktionsträge aromatische Amine können nicht eingesetzt werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Mängeln abzuhelpfen und die Perylimide I und die Naphthalimide II als Vorprodukte der Perylimide I auf vorteilhafte Weise zugänglich zu machen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

30

R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

45

5

Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/ oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

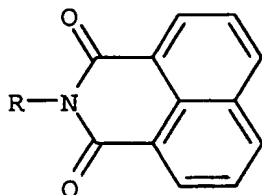
5

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

10 durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel II

15



II

20

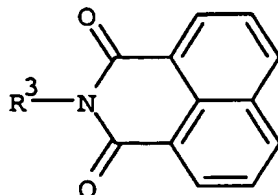
gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Dimerisierung in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium durchführt und die dabei als Alkali-

25 metallsalz anfallende Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids anschließend in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von

30 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der Formel IIa

35



IIa

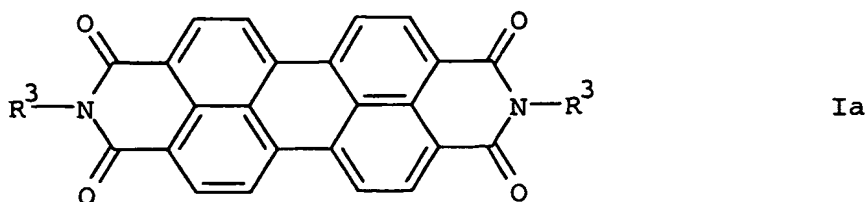
40

in der R³ Cyclohexyl oder Phenyl, das jeweils durch bis zu drei C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann, bedeutet, in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungs-

45 mittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium dimerisiert und die anschließende Reoxidation der dabei

6

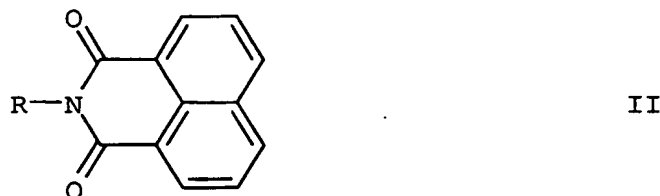
als Alkalimetallsalz anfallenden Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids der Formel Ia



10

in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, einer alkalimetallhaltigen Base und von Wasser vornimmt, so daß das Diimid zum Tetraalkalimetallsalz der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure verseift wird, und abschließend dieses Salz unter Einwirkung einer wäßrigen anorganischen Säure in das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid überführt.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-20 1,8-dicarbonsäureimiden der allgemeinen Formel II



30 durch Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid mit einem primären Amin der allgemeinen Formel III



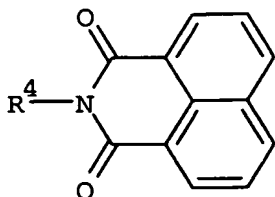
35

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines polar-aprotischen organischen Lösungsmittels sowie einer organischen oder anorganischen Säure oder eines sauren Übergangsmetallsalzes als Katalysator oder in Gegenwart von Phenol vornimmt.

40 Nicht zuletzt wurden die Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel IIb

45

7



IIb

gefunden, in welcher die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

R^4 C_1 - C_{30} -Alkyl, das durch C_5 - C_8 -Cycloalkyl, das durch C_1 - C_6 -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl und/oder C_1 - C_6 -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann,
 15 $-OCOR^1$, $-N(R^1)_2$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2N(R^1)_2$, $-CON(R^1)_2$ und/oder $-COOR^1$ ein- oder mehrfach substituiert ist und dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$ unterbrochen sein kann;

20

C_5 - C_8 -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen $-O-$, $-S-$ und/oder $-NR^2-$ unterbrochen und/oder das durch C_1 - C_6 -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert ist;

25

Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, $-N(R^1)_2$, $-CON(R^1)_2$ und/oder $-COOR^1$ ein- oder mehrfach substituiert ist;

30

Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, $-N(R^1)_2$, $-CON(R^1)_2$ und/oder $-COOR^1$ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35 R^1

C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl;

 R^2

C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl.

Alle in den Formeln I bis III auftretenden Alkylgruppen können

40

sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Aromatische Reste, die substituiert sind, können im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2, der genannten Substituenten tragen.

Als Beispiel für geeignete R , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 (sowie deren

45

Substituenten) seien im einzelnen genannt:

- Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl,
- 5 Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);
- 10 Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;
- N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Dibutylamino, N,N-Diisobutylamino, N,N-Dipentylamino, N,N-Dihexylamino, N,N-Dicyclopentylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N,N-Dicycloheptylamino, N,N-Diphenylamino und N,N-Dibenzylamino;
- 20 Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl,
- 25 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;
- 30 2-Formyloxyethyl, 2- und 3-Formyloxypropyl, 2-, 3- und 4-Formyloxybutyl, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Formyloxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Formyloxyoctyl, 2-Acetoxyethyl, 2- und 3-Acetoxypropyl, 2-, 3- und 4-Acetoxybutyl, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Acetoxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Acetoxyoctyl, 2-Propionyloxy-
- 35 ethyl, 2- und 3-Propionyloxypropyl, 2-, 3- und 4-Propionyloxybutyl, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Propionyloxyhexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Propionyloxyoctyl, 2-Benzoyloxyethyl, 2- und 3-Benzoyloxypropyl, 2-, 3- und 4-Benzoyloxybutyl, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Benzoyloxyhexyl und 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Benzoylo-
- 40 xyoctyl;
- 2-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)ethyl, 3-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)propyl, 4-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)butyl, 6-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)hexyl, 8-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)octyl und 12-(N,N-

Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylamino)-
dodecyl;

Sulfamidomethyl, 2-Sulfamidoethyl, 3-Sulfamidopropyl, 4-Sulfami-
5 dobutyl, 5-Sulfamidopentyl, 6-Sulfamidohexyl, 8-Sulfamidooctyl,
10-Sulfamidodecyl, 12-Sulfamidododecyl und 18-Sulfamidooctadecyl;

N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulf-
amidomethyl, 2-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und
10 N,N-Diphenylsulfamido)ethyl, 3-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-
Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)propyl, 4-(N,N-Dimethyl-, N,N-
Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)butyl, 5-(N,N-
Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulf-
amido)pentyl, 6-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und
15 N,N-Diphenylsulfamido)hexyl, 8-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-
Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)octyl, 10-(N,N-Dimethyl-, N,N-
Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulfamido)decyl, 12-(N,N-
Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylsulf-
amido)dodecyl und 18-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl-
20 und N,N-Diphenylsulfamido)octadecyl;

N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarbo-
xamidomethyl, 2-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und
N,N-Diphenylcarboxamido)ethyl, 3-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-,
25 N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)propyl, 4-(N,N-Dime-
thyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarbox-
amido)butyl, 5-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und
N,N-Diphenylcarboxamido)pentyl, 6-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-,
N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)hexyl, 8-(N,N-Dimethyl-,
30 N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)octyl,
10-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenyl-
carboxamido)decyl, 12-(N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N,N-Dibutyl-
und N,N-Diphenylcarboxamido)dodecyl und 18-(N,N-Dimethyl-, N,N-
Diethyl-, N,N-Dibutyl- und N,N-Diphenylcarboxamido)octadecyl;

35

Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylcarboxymethyl,
Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexyl-2-carboxy-
ethyl, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexyl-3-
carboxypropyl, Methyl-4-carboxybutyl, Methyl-5-carboxypentyl,
40 Methyl-6-carboxyhexyl, Methyl-8-carboxyoctyl, Methyl-10-
carboxydecyl, Methyl-12-carboxydodecyl und Methyl-14-carboxy-
tetradecyl;

Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopen-
45 tyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und
4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropyl-
cyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohe-

10

- xyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,4-Dioxan-2-yl, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Butyl-, N-Phenyl- und N-Benzyl-2-morpholinyl, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Butyl-, N-Phenyl- und N-Benzyl-3-morpho-
- 10 linyll, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 2- und 3-Tetrahydrothienyl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyll und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl;
- Phenyl, 1- und 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und
- 15 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazol), 2-(1,3,5-Triazol), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5-Isochinolyl;
- 20 2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl,
- 25 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,3-, 2,4-,
- 30 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl,
- 35 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2,4,6-, 2,3,4- und 2,3,5-Tripropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2,4,6-, 2,3,4- und
- 40 2,3,5-Triisopropoxyphenyl;
- 4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidi-
- 45 dylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;

11

Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl, 2-, 3- und 4-Methylbenzyl, 2-, 3- und 4-Ethylbenzyl, 2-, 3- und 4-Butylbenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylbenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylbenzyl, 5 2-, 3- und 4-Methoxybenzyl, 2-, 3- und 4-Ethoxybenzyl, 2-, 3- und 4-Butoxybenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxybenzyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxybenzyl, 4-Phenylazobenzyl, β -(2-, 3- und 4-Methylphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Ethylphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Butylphenyl)ethyl, β -(2,3-, 2,4-, 10 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl)ethyl, β -(2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Methoxyphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl)ethyl, β -(2-, 3- und 4-Butoxyphenyl)ethyl, β -(2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl)ethyl, β -(2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl)ethyl und β -(4-Phenylazophenyl)ethyl; 15

3- und 4-(N,N-Dimethylamino)phenyl, 3- und 4-(N,N-Diethylamino)phenyl, 3- und 4-(N,N-Dibutylamino)phenyl, 4-(N,N-Diphenylamino)phenyl, 3,5-Bis(N,N-Dimethylamino)phenyl, 3,5-Bis(N,N-Diethylamino)phenyl, 3,5-Bis(N,N-Dibutylamino)phenyl, 3,5-Bis(N,N-Diphenylamino)phenyl, 3- und 4-(N,N-Dimethylamino)benzyl, 3- und 4-(N,N-Diethylamino)benzyl, 3- und 4-(N,N-Dibutylamino)benzyl, 3- und 4-(N,N-Diphenylamino)benzyl, 3,5-Bis(N,N-Dimethylamino)benzyl, 3,5-Bis(N,N-Diethylamino)benzyl, 3,5-Bis(N,N-Dibutylamino)benzyl, 3,5-Bis(N,N-Diphenylamino)benzyl, β -[3- und 4-(N,N-Dimethylamino)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(N,N-Diethylamino)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(N,N-Dibutylamino)phenyl]ethyl, β -[4-(N,N-Diphenylamino)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-Dimethylamino)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-Diethylamino)phenyl]ethyl, 30 β -[3,5-Bis(N,N-Dibutylamino)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-Diphenylamino)phenyl]ethyl, 4-(N,N-Dimethylamino)naphth-1-yl, 4-(N,N-Diethylamino)naphth-1-yl, 4-(N,N-Dibutylamino)naphth-1-yl, 4-(N,N-Diphenylamino)naphth-1-yl, 5-(N,N-Dimethylamino)naphth-1-yl, 5-(N,N-Diethylamino)naphth-1-yl, 5-(N,N-Dibutylamino)naphth-1-yl, 35 5-(N,N-Diphenylamino)naphth-1-yl, 6-(N,N-Dimethylamino)naphth-2-yl, 6-(N,N-Diethylamino)naphth-2-yl, 6-(N,N-Dibutylamino)naphth-2-yl und 6-(N,N-Diphenylamino)naphth-2-yl;

3- und 4-(N,N-Dimethylcarboxamido)phenyl, 3- und 4-(N,N-Diethylcarboxamido)phenyl, 3- und 4-(N,N-Dibutylcarboxamido)phenyl, 4-(N,N-Diphenylcarboxamido)phenyl, 3,5-Bis(N,N-dimethylcarboxamido)phenyl, 3,5-Bis(N,N-diethylcarboxamido)phenyl, 3,5-Bis(N,N-dibutylcarboxamido)phenyl, 3,5-Bis(N,N-diphenylcarboxamido)phenyl, 3- und 4-(N,N-Dimethylcarboxamido)benzyl, 3- und 4-(N,N-Diethylcarboxamido)benzyl, 3- und 4-(N,N-Dibutylcarboxamido)benzyl, 4-(N,N-Diphenylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-dimethylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-diethylcarboxamido)benzyl, 45 3,5-Bis(N,N-dibutylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-diphenylcarboxamido)benzyl;

12

- 3,5-Bis(N,N-dibutylcarboxamido)benzyl, 3,5-Bis(N,N-diphenylcarboxamido)benzyl, β -[3- und 4-(N,N-Dimethylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(N,N-Diethylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(N,N-Dibutylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[4-(N,N-Diphenylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-dimethylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-diethylcarboxamido)phenyl]ethyl, β -[3,5-Bis(N,N-dibutylcarboxamido)phenyl]ethyl und β -[3,5-Bis(N,N-diphenylcarboxamido)phenyl]ethyl;
- 10 2-, 3- und 4-(Carboxymethyl)phenyl, 2-, 3- und 4-(Carboxyethyl)phenyl, 2-, 3- und 4-(Carboxybutyl)phenyl, 3- und 4-(Carboxyphenyl)phenyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxymethyl)phenyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxyethyl)phenyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxybutyl)phenyl, 3,5-Bis(carboxyphenyl)phenyl, 2-, 3- und
- 15 4-(Carboxymethyl)benzyl, 2-, 3- und 4-(Carboxyethyl)benzyl, 2-, 3- und 4-(Carboxybutyl)benzyl, 3- und 4-(Carboxyphenyl)benzyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxymethyl)benzyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxyethyl)benzyl, 2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxybutyl)benzyl, 3,5-Bis(carboxyphenyl)benzyl, β -[2-, 3- und 4-(Carboxymethyl)phenyl]ethyl, β -[2-, 3- und 4-(Carboxyethyl)phenyl]ethyl, β -[2-, 3- und 4-(Carboxybutyl)phenyl]ethyl, β -[3- und 4-(Carboxyphenyl)phenyl]ethyl, β -[2,4- 2,5- und 3,5-Bis(carboxymethyl)phenyl]ethyl, β -[2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxyethyl)phenyl]ethyl, β -[2,4-, 2,5- und 3,5-Bis(carboxybutyl)phenyl]ethyl,
- 20 β -[3,5-Bis(carboxyphenyl)phenyl]ethyl, 2-, 4- und 5-(Carboxymethyl)naphth-1-yl, 2-, 4- und 5-(Carboxyethyl)naphth-1-yl, 2-, 4- und 5-(Carboxybutyl)naphth-1-yl, 2-, 4- und 5-(Carboxyphenyl)naphth-1-yl, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-(Carboxymethyl)naphth-2-yl, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-(Carboxyethyl)naphth-2-yl, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-(Carboxybutyl)naphth-2-yl und 4-, 5-, 6-, 7- und 8-(Carboxyphenyl)naphth-2-yl.
- 25 30

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Perylimide I werden die entsprechend substituierten Naphthalimide II in Gegenwart eines unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittels und einer alkalimetallhaltigen Base dimerisiert (Schritt a), und die dabei als Alkalimetallsalz anfallende Leukoform des Perylimids I ("Küpensalz") wird anschließend in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert (Schritt b).

40

Als Lösungsmittel sind in Schritt a) grundsätzlich alle unter den Reaktionsbedingungen gegen Basen stabilen unpolar-aprotischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb der gewählten Reaktionstemperatur geeignet, in denen sich die Naphthalimide II bei Reaktionstemperatur vollständig und die verwendeten Basen zumindest

45

13

partiell lösen, so daß weitgehend homogene Reaktionsbedingungen vorliegen.

- Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel sind bei > 100°C siedende
- 5 Lösungsmittel aus den folgenden Gruppen: Aliphaten (insbesondere C₈-C₁₈-Alkane), unsubstituierte, alkylsubstituierte und kondensierte Cycloaliphaten (insbesondere unsubstituierte C₇-C₁₀-Cycloalkane, C₆-C₈-Cycloalkane, die durch ein bis drei C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert sind, polycyclische gesättigte Kohlenwasser-
- 10 stoffe mit 10 bis 18 C-Atomen), alkyl- und cycloalkylsubstituierte Aromaten (insbesondere Benzol, das durch ein bis drei C₁-C₆-Alkylgruppen oder einen C₅-C₈-Cycloalkylrest substituiert ist) und kondensierte Aromaten, die alkylsubstituiert und/oder teilhydriert sein können (insbesondere Naphthalin, das durch ein bis vier
- 15 C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert ist) sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

- Als Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: Octan, Isooctan, Nonan, Isononan, Decan, Iso-
- 20 decan, Undecan, Dodecan, Hexadecan und Octadecan; Cycloheptan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Trimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Propylcyclohexan, Isopropylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Butylcyclohexan, tert.-Butylcyclohexan, Methylcycloheptan und Methylcyclooctan; Toluol,
- 25 o-, m- und p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen), 1,2,4- und 1,2,3-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Isopropylbenzol, Butylbenzol, Isobutylbenzol, tert.-Butylbenzol und Cyclohexylbenzol; Naphthalin, Decahydronaphthalin (Dekalin), 1- und 2-Methylnaphthalin, 1- und 2-Ethyl-naphthalin; Kombinationen aus
- 30 den zuvor genannten Lösungsmitteln, wie sie aus den hochsiedenden, teil- oder durchhydrierten Fraktionen thermischer und katalytischer Crackprozesse bei der Rohöl- oder Naphthaverarbeitung gewonnen werden können, z.B. Gemische vom Exxsol® Typ, und Alkylbenzolgemische vom Solvesso® Typ.

35

Ganz besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Isopropylcyclohexan, Dimethylcyclohexan (alle Isomeren), Trimethylcyclohexan (alle Isomeren), Dekalin, Xylol (alle Isomeren) und Mesitylen.

- 40 Als Base sind in Schritt a) starke anorganische und organische alkalimetallhaltige Basen mit geringer nucleophiler Wirkung geeignet. Bevorzugte anorganische Basen sind Alkalimetallhydroxide und -amide, bevorzugte organische Basen sind Alkalimetallalkoholate (insbesondere die C₁-C₅-Alkoholate), Alkalime-
- 45 tall(phenyl)alkylamide (insbesondere die Bis(C₁-C₄-alkyl)amide) und Triphenylmethyllmetallate. Bevorzugte Alkalimetalle sind

14

Lithium, Natrium und Kalium, wobei Kalium besonders bevorzugt ist.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Basen seien im einzelnen
5 genannt: Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid;
Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid; Lithiummethylat,
Natriummethylat, Kaliummethylat, Lithiummethylat, Natriummethylat,
Kaliummethylat, Natriumisopropylat, Kaliumisopropylat, Natrium-
tert.-butylat und Kalium-tert.-butylat; Lithiumdimethylamid,
10 Lithiumdiethylamid, Lithiumdiisopropylamid, Natriumdiisopropyl-
amid, Triphenylmethyllithium, Triphenylmethylnatrium und Triphe-
nylmethylkalium.

Ganz besonders bevorzugte Basen sind Lithiumdiisopropylamid,
15 Natriummethylat, Natrium-tert.-butylat und vor allem Kalium-
tert.-butylat, Kaliummethylat und Kaliumhydroxid.

Bei Verwendung der Methylate und der Hydroxide empfiehlt sich zur
Erhöhung der Reaktivität der Zusatz geringer Mengen eines stick-
20 stoffhaltigen, 5 bis 6 Ringatome aufweisenden, als Phasen-
vermittler wirkenden Heterocyclus wie Pyridin, N-Methylpiperidin,
N-Methylpiperidon, N-Methylmorpholin oder insbesondere N-Me-
thyl-2-pyrrolidon. Geeignete Einsatzmengen liegen hier im allge-
meinen bei 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Naphthalimid II.

25 Von der Alkalimetallbase werden in der Regel 1,8 bis 8 molare
Äquivalente, vorzugsweise 1,8 bis 2,5 molare Äquivalente bei den
organischen Basen und 2 bis 5 molare Äquivalente bei den anorga-
nischen Basen, bezogen auf das Naphthalimid II, eingesetzt.

30 Die Alkalimetallbase kann in fester oder in gelöster Form einge-
setzt werden. Wenn die Alkalimetallbase in dem unpolar-aproti-
schen Reaktionslösungsmittel nicht ausreichend löslich ist, kann
sie in einem Alkohol, der eine höhere Basenstärke als die Alkali-
35 metallbase hat, gelöst werden. Geeignet sind vor allem tertiäre
aliphatische Alkohole, die Arylsubstituenten enthalten können und
insgesamt vier bis zwölf C-Atome aufweisen, z.B. tert.-Butanol,
2-Methyl-2-butanol (tert.-Amylalkohol), 3-Methyl-3-pentanol,
3-Ethyl-3-pentanol, 2-Phenyl-2-pentanol, 2,3-Dimethyl-3-pentanol,
40 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol und 2,2,3,4,4-Pentamethyl-3-pentanol.

Die Lösungsmittelmenge hängt beim Verfahrensschritt a) von der
Art der Reaktionsführung ab. Wie weiter unten ausgeführt, ist so-
wohl eine diskontinuierliche als auch eine quasikontinuierliche
45 Fahrweise möglich.

15

Bei diskontinuierlicher (Batch-) Fahrweise muß zumindest das Naphthalimid II bei Reaktionstemperatur vollständig gelöst sein. Deshalb werden üblicherweise 5 bis 50 kg, vorzugsweise 7 bis 25 kg, Lösungsmittel je kg II eingesetzt. Wenn die Alkalimetallbase 5 als Lösung zugegeben wird, werden zusätzlich in der Regel 3 bis 10 kg Lösungsmittel je kg Base benötigt. Wenn die Alkalimetallbase als Feststoff verwendet wird, besteht im allgemeinen kein weiterer Lösungsmittelbedarf.

- 10 Bei quasikontinuierlicher Fahrweise müssen sowohl das Naphthalimid II als auch die Alkalimetallbase bei der Reaktionstemperatur vollständig gelöst sein. Die erforderliche Gesamtlösungsmittelmenge erhöht sich daher auf in der Regel 8 bis 100 kg, bevorzugt 10 bis 50 kg. Dabei bleibt die für das Naphthalimid II benötigte 15 Menge gleich, und für die Base werden je kg im allgemeinen 3 bis 50 kg, vorzugsweise 3 bis 25 kg, Lösungsmittel benötigt.

- Die Reaktionstemperatur beträgt beim Verfahrensschritt a) üblicherweise 80 bis 250°C, wobei die bevorzugten Reaktions- 20 temperaturen durch die Reaktivität und die Löslichkeit der eingesetzten Naphthalimide II bestimmt werden. So sind bei den hochreaktiven N-alkylsubstituierten Naphthalimiden II Temperaturen von 80 bis 150°C, insbesondere 100 bis 130°C, bevorzugt. Bei gut löslichen, basenstabilen N-arylsubstituierten Naphthalimiden II 25 mittlerer Reaktivität liegt die Reaktionstemperatur bevorzugt bei 130 bis 200°C, vor allem bei 150 bis 180°C, während für schlecht lösliche, basenlabile oder reaktionsträge Naphthalimide II eine Reaktionstemperatur von 170 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 210°C, besonders geeignet ist. Durch die gegenüber den bekannten Her- 30 stellungsverfahren drastisch verkürzten Reaktionszeiten ist auch bei den basenlabilen Naphthalimiden II trotz der hohen Reaktionstemperaturen eine deutlich verringerte Zersetzung zu beobachten.

- So beträgt die Reaktionszeit bei diskontinuierlicher Fahrweise im 35 allgemeinen 0,1 bis 10 h, vorzugsweise 0,2 bis 6 h bzw. 0,1 bis 1 h bei basenlabilen Naphthalimiden II, und bei quasikontinuierlicher Fahrweise in der Regel 5 bis 1200 sec, vorzugsweise 5 bis 300 sec.

- 40 Üblicherweise wird die Dimerisierung bei diskontinuierlicher Fahrweise unter Normaldruck durchgeführt. Soll die Reaktionstemperatur über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen, kann man selbstverständlich auch im geschlossenen System unter dem sich entwickelnden Eigendruck oder unter Druckregelung arbeiten. Bei 45 quasikontinuierlicher Fahrweise wird üblicherweise unter einem Druck von etwa 1 bis 50 bar dimerisiert.

16

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Perylimide I zweckmäßigerweise wie folgt vor:

- 5 Bei diskontinuierlicher Fahrweise löst man Naphthalimid II und gegebenenfalls den stickstoffhaltigen Reaktionsvermittler unter Erwärmen im Lösungsmittel, erhitzt unter Stickstoff und Rühren auf die gewünschte Reaktionstemperatur, gibt dann in etwa 5 bis 60 min die Alkalimetallbase portionsweise (als Feststoff) oder in
10 0,2 bis 6 h kontinuierlich (gelöst) zu und rührt weitere 2 bis 60 min bei der Reaktionstemperatur nach. Nach Abkühlen auf 20 bis 80°C filtriert man das ausgefallene Produkt unter Stickstoff ab und setzt es dann nach kurzer Wäsche entweder sofort feucht in Schritt b) zur Reoxidation ein, oder man extrahiert das Kùpensalz
15 mit einem geeigneten polaren Lösungsmittel, wie Wasser, Methanol, Ethanol oder Eisessig, unter Inertbedingungen aus dem Filterkuchen und setzt die erhaltene Extraktionslösung in Schritt b) ein. Die letztgenannte Vorgehensweise wird vorzugsweise bei der Umsetzung von arylsubstituierten Naphthalimiden II eingesetzt, da
20 die entsprechenden Kùpensalze grundsätzlich als im Reaktionsmedium unlösliche, kristalline Addukte mit unumgesetztem Naphthalimid im Verhältnis 1:2 anfallen und auf diese Weise eine aufwendige Endreinigung der gebildeten Perylimide I vermieden werden kann.

- 25 Bei quasikontinuierlicher Fahrweise bringt man sauerstofffreie, auf Reaktionstemperatur erhitzte Lösungen von Naphthalimid II und Alkalimetallbase in demselben Lösungsmittel in einem Mischkammer- oder Rohrreaktor bei einem Druck von etwa 1 bis 50 bar zur Reak-
30 tion, wobei man die Dosierate der beiden Lösungen so wählt, daß sich Reaktorverweilzeiten von etwa 5 bis 1200 sec ergeben. Die aus dem Reaktor austretende Reaktionsmischung kühlt man dann schnell auf 20 bis 80°C ab und arbeitet das ausgefallene Reaktionsprodukt, wie bei der diskontinuierlichen Fahrweise beschrie-
35 ben, auf.

Die Reoxidation des als Kùpensalz vorliegenden Perylimids I (Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens) wird in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels vorgenommen.

- 40 Hierfür eignen sich alle polaren Lösungsmittel, in denen das Kùpensalz löslich ist und das gebildete Perylimid I stabil ist.

- Geeignet sind z.B. polar-protische anorganische Lösungsmittel wie
45 Wasser und verdünnte wäßrige Lösungen anorganischer Säuren sowie polar-protische organische Lösungsmittel wie Alkohole, ins-

17

besondere C₁-C₆-Alkanole, und organische Säuren, insbesondere aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren mit ein bis sechs C-Atomen.

Die Reoxidation kann auch in polar-aprotischen organischen Lösungsmitteln, z.B. heterocyclischen Stickstoffbasen, durchgeführt werden. In diesem Fall können die gebildeten Perylimide I durch Zugabe von protischen Lösungsmitteln wie Methanol zur Isolierung ausgefällt werden.

- 10 Selbstverständlich können auch Gemische der genannten Lösungsmittel eingesetzt werden.

Als bevorzugte Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: Wasser; etwa 5 gew.-%ige Salzsäure; Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-
15 propanol, Butanol und Hexanol; Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Adipinsäure; N-Methyl-2-pyrrolidon.

Die Anwesenheit einer Säure empfiehlt sich insbesondere bei der Reoxidation zur Verseifung neigender, basenlabiler Perylimide I.
20 Wird nicht die Säure selbst als Lösungsmittel verwendet, so wird dem Reaktionsgemisch üblicherweise so viel Säure zugegeben, daß ein pH-Wert von 2 bis 7 vorliegt.

Die Lösungsmittelmenge ist an sich unkritisch. Normalerweise werden
25 10 bis 80 kg Lösungsmittel je kg ursprünglich eingesetztes Naphthalimid II verwendet.

Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Sauerstoff (Luft) oder wäßrige, insbesondere etwa 5 bis 30 gew.-%ige, Wasserstoffperoxidlösungen im leichten Überschuß eingesetzt.
30

Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 20 bis 100°C, bevorzugt 30 bis 80°C.

35 Die Reaktionszeit liegt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in der Regel bei 1 bis 16 h. Bei 60 bis 65°C werden normalerweise 1 bis 3 h zur Oxidation benötigt und bei 30 bis 40°C etwa 4 bis 10 h.

40 Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Perylimide I zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man trägt das in Schritt a) erhaltene Kupensalz entweder in Form
45 des feuchten Filterpreßkuchens unter Rühren in das Lösungsmittel ein oder löst es, wie oben beschrieben, mit Hilfe des Lösungsmittels direkt vom Filter herunter, stellt erforderlichenfalls,

18

- wie oben beschrieben, einen neutralen bis sauren pH-Wert ein, erhitzt auf die gewünschte Reaktionstemperatur und leitet bei dieser Temperatur Luft ein oder gibt Wasserstoffperoxidlösung zur vollständigen Oxidation zu (erkennbar an einem Farbumschlag von
- 5 schwarzviolett nach orangerot bis rot, je nach dargestelltem Perylimid I). Anschließend filtriert man das ausgefallene Endprodukt ab, wäscht mit dem verwendeten Lösungsmittel oder Wasser gründlich aus und trocknet. Gegebenenfalls kann man das gewaschene Produkt einer zusätzlichen Behandlung zur Entfernung
- 10 nichtumgesetzten Naphthalimids unterziehen, indem man es 2 bis 8 h unter Rühren in der 5- bis 10-fachen Menge Eisessig unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert, mit Methanol oder Wasser neutral wäscht und dann trocknet.
- 15 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Perylimide I auf einfache, wirtschaftliche Weise in hohen Ausbeuten (üblicherweise > 75%, bezogen auf den Umsatz; bei alkyl- und cycloalkylsubstituierten Naphthalimiden II ist der Umsatz nahezu quantitativ, bei arylsubstituierten Naphthalimiden II liegt der
- 20 Umsatz aufgrund der oben angesprochenen Adduktbildung des intermediär gebildeten Küpensalzes mit unumgesetztem Naphthalimid grundsätzlich bei maximal 50%) hergestellt werden. Auch die bislang nicht über Dimerisierung der entsprechenden Naphthalimide zugänglichen Perylimide (z.B. solche, die an den Imidstickstoff-
- 25 atomen sterisch stark gehinderte Substituenten wie 2,6-Diisopropylphenyl, 2,5- oder 2,6-Di-tert.-butylphenyl tragen) sind problemlos zu erhalten.

- Die chemische Reinheit der erfindungsgemäß hergestellten Perylimide I liegt in der Regel bereits bei > 90%. Falls für bestimmte
- 30 Anwendungen gewünscht, kann ihre Reinheit durch weitere, für derartige Verbindungen übliche Reinigungsschritte wie Rekristallisation aus Halogenkohlenwasserstoffen sowie Halogen- oder Nitroaromaten, Extraktion mit polar-aprotischen organischen Lösungsmitteln wie Isobutylmethylether oder Behandlung mit einem Reduktionsmittel wie Natriumdithionit unter wäßrig-basischen Bedingungen mit anschließender Reoxidation der so gebildeten Küpensalze mit Sauerstoff unter moderaten Ausbeuteverlusten (etwa 10 bis
- 35 20%) auf > 98% erhöht werden. Die so gewonnenen hochreinen Perylimide I zeichnen sich durch besondere physikalische Eigenschaften, z.B. ausgeprägte Festkörperfluoreszenz, aus und sind damit für spezielle Anwendungen, z.B. als Elektrolumineszenzmaterialien und als Ladungserzeugungs- und/oder Ladungstransportverbindungen, geeignet. Die nach den herkömmlichen Verfahren hergestellten
- 40 Perylimide weisen diese Eigenschaften nicht auf, da sie verfahrensbedingt immer durch farbige, fluoreszenzlöschende, auch

über aufwendige Reinigungsverfahren nicht abtrennbare Perylenderivate verunreinigt sind.

Wie bereits erwähnt, kann durch Modifizierung der Reoxidation des
5 Küpensalzes (Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Perylimide I) vorteilhaft auch Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid erhalten werden.

Bei diesem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren werden
10 den im analog vorgenommenen Schritt a) vorzugsweise solche Naphthalimide (IIa) eingesetzt, die am Imidstickstoff die Reste R^3 (Cyclohexyl oder Phenyl, das jeweils auch durch bis zu drei C_1 - C_4 -Alkylreste substituiert sein kann, wie 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Phenyl, 3- und 4-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- und 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4- und 2,3,5-Trimethylphenyl, 3- und 4-Ethylphenyl, 3,5-Diethylphenyl, 3- und 4-Propylphenyl, 3,5-Dipropylphenyl, 3- und 4-Isopropylphenyl, 3,5-Diisopropylphenyl, 3- und 4-Butylphenyl und 3,5-Dibutylphenyl) tragen.
15
20

In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, der in Gegenwart
25 eines inerten Lösungsmittels, einer Base und von Wasser durchgeführt wird, wird die Reoxidation mit einer Verseifung gekoppelt.

Als Lösungsmittel können dabei alle Lösungsmittel eingesetzt werden, die basenstabil sind und in denen das Küpensalz zumindest
30 partiell löslich ist.

Geeignet sind beispielsweise polar-protische Lösungsmittel wie aliphatische Alkohole, insbesondere C_3 - C_6 -Alkanole, und basenstabile unpolar-aprotische Lösungsmittel, insbesondere Aromaten wie
35 alkylsubstituierte Benzole und kondensierte Cycloalkane, wobei die Alkohole bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

Im einzelnen seien als bevorzugte Lösungsmittel z.B. genannt:
40 Propanol, Isopropanol, Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-3-pentanol und Hexanol; Toluol, o-, m- und p-Xylol und 1,3,5-, 1,2,4- und 1,2,3-Trimethylbenzol.

20

Die Lösungsmittelmenge ist an sich unkritisch. Normalerweise werden 10 bis 80 kg Lösungsmittel je kg ursprünglich eingesetztes Naphthalimid IIa verwendet.

- 5 Als Base sind anorganische und organische alkalimetallhaltige Basen geeignet. Bevorzugte anorganische Basen sind Alkalimetallhydroxide, bevorzugte organische Basen sind Alkalimetallalkoholate (insbesondere die C₁-C₄-Alkoholate). Bevorzugte Alkalimetalle sind Lithium, Natrium und Kalium, wobei Kalium besonders
10 bevorzugt ist. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Basen eingesetzt werden.

- Als Beispiele für besonders bevorzugte Basen seien im einzelnen genannt: Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid; Li-
15 thiummethylat, Natriummethylat, Kaliummethylat, Lithiummethylat, Natriummethylat, Kaliummethylat, Natriumpropylat, Kaliumpropylat, Natriumisopropylat, Kaliumisopropylat, Natriumbutylat, Kaliumbutylat, Natrium-sec.-butylat, Kalium-sec.-butylat, Natrium-tert.-butylat und Kalium-tert.-butylat.

20

In der Regel kommen 2 bis 4 kg Alkalimetallhydroxid je kg ursprünglich eingesetztes Naphthalimid IIa bzw. 2 bis 8 molare Äquivalente Alkalimetallalkoholat, bezogen auf IIa, zum Einsatz.

- 25 Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Sauerstoff (Luft) oder wäßrige, insbesondere etwa 5 bis 30 gew.-%ige, Wasserstoffperoxidlösungen im Überschuß eingesetzt, wobei Luft in Kombination mit Alkalimetallalkoholaten und Wasserstoffperoxid in Kombination mit Alkalimetallhydroxiden bevorzugt ist.

30

Die Anwesenheit von Wasser in zumindest stöchiometrischen Mengen ist für die Vervollständigung der Verseifungsreaktion essentiell.

- Bei Verwendung von Alkalimetallhydroxiden als Base in polarem
35 Lösungsmittel werden, unabhängig vom verwendeten Oxidationsmittel, vorzugsweise 50 bis 100 mol Wasser und in unpolarem Lösungsmittel 2 bis 20 mol Wasser je mol ursprünglich eingesetztes Naphthalimid IIa zugesetzt.

- 40 Bei Verwendung von Alkalimetallalkoholaten als Base ist der Wasserbedarf unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel. Der Zusatz von Wasser erübrigt sich, wenn wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen als Oxidationsmittel dienen, bei Oxidation mit Luft werden bevorzugt stöchiometrische Mengen Wasser (d.h., im allgemeinen 0,8 bis
45 1,2 mol Wasser je mol IIa), vorzugsweise kontinuierlich und gleichzeitig mit der Lufteinleitung, zugesetzt.

21

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 50 bis 180°C, bevorzugt bei 70 bis 140°C.

Die Reaktionszeit hängt vom verwendeten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur ab und beträgt in polaren Lösungsmitteln in der Regel 3 bis 10 h, vorzugsweise 4 bis 6 h, und in unpolaren Lösungsmitteln im allgemeinen 0,1 bis 2 h, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 h.

- 10 Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man trägt das in Schritt a) erhaltene Küpensalz entweder in Form des feuchten Filterpreßkuchens unter Rühren in das Lösungsmittel ein oder löst es mit Hilfe des Lösungsmittels direkt vom Filter herunter, gibt Base und gegebenenfalls Wasser zu, erhitzt auf die gewünschte Reaktionstemperatur und leitet bei dieser Temperatur Luft ein (gegebenenfalls unter gleichzeitiger kontinuierlicher Zudosierung von stöchiometrischen Wassermengen) oder gibt Wasserstoffperoxidlösung zu. Der Fortgang der Reaktion ist am Farbumschlag von schwarzviolett über tiefrot nach gelbbraun erkennbar. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man das Alkalimetallsalz der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure ab und wäscht mit einem Alkohol wie Isopropanol oder Propanol neutral und trocknet. Zur Überführung in das Dianhydrid trägt man das Salz in die 30- bis 100-fache Menge verdünnter wäßriger anorganischer Säure, z.B. 5 bis 10 gew.-%iger Salzsäure, ein, kocht kurz auf, filtriert nach dem Abkühlen ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet.

Mit Hilfe dieses erfindungsgemäßen Verfahrens kann Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid vorteilhaft auf einfache, wirtschaftliche Weise in hohen Ausbeuten (üblicherweise > 70%, analog zur Herstellung der Perylimide I bezogen auf den Umsatz) und in hohen Reinheiten (im allgemeinen > 95%) hergestellt werden.

Die als Ausgangsprodukt für die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Perylimide I und von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid dienenden Naphthalimide II können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid in Gegenwart eines polaraprotischen organischen Lösungsmittels sowie einer organischen oder anorganischen Säure oder eines sauren Übergangsmetallsalzes

22

als Katalysator oder in Gegenwart von Phenol mit primären Aminen umgesetzt wird.

- Als Lösungsmittel eignen sich dabei polar-aprotische organische
- 5 Lösungsmittel wie N,N-disubstituierte aliphatische Carbonsäureamide, insbesondere N,N-Di-C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄-carbonsäureamide, und stickstoffhaltige Heterocyclen. Ebenfalls als Lösungsmittel geeignet ist Phenol. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Lösungsmittel eingesetzt werden. Wird Phenol als einziges
- 10 Lösungsmittel verwendet, so reicht seine Säurewirkung in der Regel aus, und es muß kein zusätzlicher saurer Katalysator zugesetzt werden.

- Als Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel seien genannt: N,N-Di-
- 15 methylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N,N-Dimethylbutyramid; N-Methyl-2-pyrrolidon, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Pyrimidin, N-Methylpiperidin und Pyridin; Phenol.

- 20 Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und Phenol.

- Die Lösungsmittelmenge ist an sich unkritisch. Normalerweise werden 2 bis 6 kg Lösungsmittel je kg Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-
- 25 anhydrid verwendet.

- Als saurer Katalysator eignen sich organische Säuren, insbesondere aliphatische C₁-C₆-Mono- und Dicarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure und Adipinsäure, aromatische Carbon- und
- 30 Sulfonsäuren wie Benzoesäure, Benzolsulfonsäure und o-, m- und p-Toluolsulfonsäure und anorganische Säuren wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, die bevorzugt in möglichst konzentrierter, wasserfreier Form eingesetzt werden, sowie organische und anorganische Salze von Übergangsmetallen wie Zink, Eisen und Kupfer, z.B.
- 35 Zinkacetat, Zinkpropionat, Zinkoxid, Eisen(II)acetat, Eisen(III)-chlorid, Eisen(II)sulfat, Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)acetat und Kupfer(II)sulfat. Selbstverständlich kann man auch Mischungen der genannten Katalysatoren verwenden.
- 40 In der Regel werden 5 bis 80 Gew.-% saurer Katalysator, bezogen auf Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, eingesetzt. Bevorzugte Mengen betragen bei den Säuren 20 bis 60 Gew.-% und bei den Übergangsmetallsalzen 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid.

23

Das Molverhältnis primäres Amin III/Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid liegt im allgemeinen bei 1:1 bis 3:1, vorzugsweise bei 1:1 bis 1,5:1.

- 5 Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 0 bis 250°C, insbesondere 0 bis 80°C bei reaktiven aliphatischen Aminen, 80 bis 160°C bei (cyclo)aliphatischen und aromatischen Aminen mittlerer Aktivität und 140 bis 250°C bei reaktionsträgen aromatischen und heteroaromatischen Aminen. Bei Temperaturen oberhalb von 120°C
10 wird zweckmäßigerweise unter Schutzgas wie Stickstoff gearbeitet.

- Man kann die Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuredianhydrid und primärem Amin bei Normaldruck oder bei einem Überdruck von üblicherweise bis zu 10 bar durchführen. Die Arbeitsweise unter
15 Druck ist vor allem beim Einsatz flüchtiger Amine (Siedepunkt \leq Reaktionstemperatur) zweckmäßig.

Die Reaktionszeit liegt in der Regel bei 0,5 bis 15 h, vorzugsweise bei 1 bis 10 h.

- 20 Verfahrenstechnisch geht man beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Naphthalimide II wie folgt vor:

- Man erhitzt die Mischung aus Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Amin, Lösungsmittel und Katalysator unter Stickstoff etwa 0,5 bis
25 15 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man das ausgefallene Reaktionsprodukt ab, wäscht mit kaltem Lösungsmittel oder einem aliphatischen Alkohol wie Methanol und trocknet.

- 30 Soll die Umsetzung unter Druck vorgenommen werden, so verwendet man eine Druckapparatur als Reaktionsgefäß, auf die man nach dem Einfüllen der Komponenten einen Stickstoffdruck von etwa 1 bis 2 bar gibt, erhitzt anschließend die gewünschte Zeit auf die Reak-
35 tiontemperatur und entspannt nach dem Abkühlen.

- Durch Versetzen der Mutterlauge mit der 1- bis 3-fachen Menge Methanol kann man in beiden Fällen eine weitere Produktfraktion mit geringerer Reinheit gewinnen. Bei einigen Naphthalimiden II kann
40 man die Ausbeute deutlich steigern, indem man die Reaktionsmischung nach beendeter Umsetzung bei 90 bis 100°C langsam mit etwa der 5-fachen Menge einer verdünnten anorganischen Säure, z.B. einer 0,5 bis 1 gew.-%igen Salzsäure, versetzt, etwa 1 h bei 90 bis 100°C nachrührt, heiß filtriert, das Produkt mit heißem Wasser
45 bis zum neutralen Ablauf wäscht und bei 100 bis 120°C im Vakuum trocknet. Eine Rückgewinnung des organischen Lösungsmittels, wie unten beschrieben, ist bei dieser Verfahrensvariante allerdings

24

nicht möglich. Überschüssiges Amin kann jedoch größtenteils in Form seines Hydrochlorids durch Aussalzen mit Natriumchlorid isoliert und durch Rekristallisation aus Wasser oder aliphatischen Alkoholen gereinigt werden. Nach Freisetzung des nichtumgesetzten
5 Amins mit verdünnter wäßriger Base kann dieses wieder in die Reaktion zurückgeführt werden.

Bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Naphthalimide II gewinnt man das
10 Lösungsmittel zusammen mit nichtumgesetztem Amin zurück, indem man das Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Naphthalimids II einer Extraktion oder einer azeotropen Destillation unter Normaldruck unterwirft. Bei Verwendung eines derartigen Recyclats als Lösungsmittel kann das Molverhältnis Amin zu Naphthalin-1,8-
15 dicarbonsäureanhydrid bis auf 1:1 erniedrigt werden. Bei der extraktiven Reinigung wird das überschüssiges Amin enthaltende Lösungsmittel zweckmäßigerweise entweder basisch extrahiert und anschließend getrocknet oder über einen Aktivkohle/Alkalimetallhydroxid-Filter (vorzugsweise wird z.B. festes Kaliumhydroxid
20 verwendet) geleitet.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle Naphthalimide II vorteilhaft auf einfache, wirtschaftliche Weise in hohen Ausbeuten (üblicherweise > 80%) hergestellt werden. Auch sterisch
25 stark gehinderte Amine wie 2,6-Dimethylanilin, 2,6-Diisopropylanilin oder 2,6-Di-tert.-butylanilin und sehr reaktionsträge aromatische Amine wie p-Aminoazobenzol können problemlos umgesetzt werden.

30 Die chemische Reinheit der erfindungsgemäß hergestellten Naphthalimide II liegt in der Regel bereits bei > 97%. Falls gewünscht, kann ihre Reinheit durch weitere, für derartige Verbindungen übliche Reinigungsschritte wie Rekristallisation aus aliphatischen Carbonsäuren wie Essigsäure, N,N-disubstituierten
35 Carbonsäureamiden wie N,N-Dimethylacetamid oder stickstoffhaltigen Heterocyclen wie N-Methyl-2-pyrrolidon sowie Halogenkohlenwasserstoffen oder Fraktionierung in Mineralsäuren wie Schwefelsäure auf > 99% erhöht werden.

40 Beispiele

A) Herstellung von Naphthalimiden II

Beispiele 1 bis 25

25

Eine Mischung von 208,6 g (1 mol) Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-anhydrid (95 %ig), x mol des primären Amins III, y g Katalysator K und z ml Lösungsmittel L wurde t h unter Stickstoff auf T°C erhitzt (in Beispiel 1 unter dem sich entwickelnden Eigendruck des 5 flüchtigen Amins).

Verfahrensvariante V1:

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (und Entspannen im Fall von Beispiel 1) wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt (in 10 Beispiel 2, 3, 5, 6, 8, 11-13, 24 und 25 wurde die Ausfällung des Produkts zuvor durch einen Zusatz von etwa der gleichen Menge Methanol vervollständigt), mit dem Lösungsmittel (Beispiel 7) bzw. Methanol (restliche Beispiele) gewaschen, bis im ablaufenden Fil- 15 trat kein freies Amin mehr nachweisbar war, und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Verfahrensvariante V2:

20 Nach Abkühlen auf etwa 95°C wurde das Reaktionsgemisch in 1 h unter Konstanthaltung der Temperatur mit 2 l einer 0,5 gew.-%igen Salzsäure versetzt und 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde heiß abfiltriert, mit heißem Wasser neutral gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.

25

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei bedeuten:

ZnAc: Zinkacetatdihydrat
30 HAc: Essigsäure
NMP: N-Methyl-2-pyrrolidon
DMA: N,N-Dimethylacetamid
DMF: N,N-Dimethylformamid
TSS: p-Toluolsulfonsäure

35

40

45

Tabelle 1

Bsp	V	III	x [mol]	Kat. K	y [g]	L	z [ml]	t [h]	T [°C]	Aus- beute [%]	Rein- heit [%]	Smp. [°C]	Farbe
1	V1	Methylamin	1,5	HAc	100	NMP	400	4	50	95	98	207-208	farblos
2	V1	5-Nonylamin	1,2	ZnAc	80	NMP	600	3	160	87	98,5	73-74	farblos
3	V1	n-Dodecylamin	1,05	ZnAc	40	NMP	800	4	140	92	98	56-58	farblos
4	V1	N,N-Dimethylaminopro- pylamin	1,1	ZnAc	60	NMP	600	3	130	88	97	114-116	farblos
5	V1	Cyclohexylamin	1,1	ZnAc	80	NMP	600	4	125	96	97,5	230-232	blaß-gelb
6	V1	Cyclohexylamin	1,1	HAc	100	NMP	600	4	125	92	98	230-232	blaß-gelb
7	V1	Cyclohexylamin	1,1	-	-	Phenol	900	2	140	90	97	229-232	blaß-gelb
8	V1	Cyclohexylamin	1,1	ZnAc	80	DMA	800	4	125	94	98	230-232	blaß-gelb
9	V1	Anilin	1,1	ZnAc	60	NMP	600	3	125	85	98,5	201-203	farblos
10	V1	2-Methylanilin	1,1	ZnAc	80	NMP	600	3	130	81	98	220-222	farblos
11	V1	3,5-Dimethylanilin	1,2	ZnAc	40	NMP	400	1,5	140	84	98	200-201	farblos
12	V1	3,5-Dimethylanilin	1,2	ZnAc	80	Chino- lin	1000	1,5	160	61	97	199-201	farblos
13	V2	3,5-Dimethylanilin	1,2	ZnAc	30	NMP	400	2	150	99	97	199-201	farblos
14	V1	2,6-Dimethylanilin	1,1	ZnAc	80	NMP	400	4	185	84	99	223-225	farblos
15	V1	2,6-Diisopropylanilin	1,0	ZnAc	80	DMA	1000	8	155	57	97	295-297	farblos
16	V1	2,6-Diisopropylanilin	1,05	ZnAc	40	NMP	1000	8	202	82	98	296-298	farblos
17	V1	2,6-Diisopropylanilin	1,2	ZnAc	80	Chino- lin	1000	4	230	88	98,5*	298-299	farblos
18	V1	2,6-Diisopropylanilin	1,2	ZnAc	20	DMF	1000	8	150	54	97*	295-297	farblos
19	V1	2,6-Diisopropylanilin	1,1	TSS	50	NMP	850	8	202	91	98	297-299	farblos

Bsp	V	III	x [mol]	Kat. K	Y [g]	L	z [ml]	t [h]	T [°C]	Aus- beute [%]	Rein- heit [%]	Smp. [°C]	Farbe
20	V1	2,5-Di-tert.-butylani- lin	1,1	ZnAc	80	NMP	850	8	202	85	98,5	198-200	farblos
21	V1	p-Aminoazobenzol	1,0	ZnAc	80	NMP	650	4	140	80	98,5	278-279	orange- gelb
22	V1	p-Aminoazobenzol	1,0	ZnAc	80	DMA	700	4	140	76	98	277-279	orange- gelb
23	V1	p-Aminoazobenzol	1,0	ZnAc	80	Chino- lin	1000	2,5	160	79	98,5	278-279	orange- gelb
24	V1	Benzylamin	1,05	ZnAc	60	NMP	600	6	130	92	98	194-196	farblos
25	V1	4-Methoxybenzylamin	1,05	ZnAc	80	NMP	600	6	130	87	98,5	187-188	farblos

*: nach Rekristallisation aus Eisessig

Beispiele 26 bis 28: Rückgewinnung von Amin und Lösungsmittel

Beispiel 26: Rein extraktive Aufreinigung

5

1 l des abgetrennten Lösungsmittel/Amin-Gemisches aus Beispiel 16 wurde mehrfach mit einer 2 gew.-%igen wäßrigen Kaliumhydroxid-lösung extrahiert, bis im wäßrigen Extrakt keine Naphthalsäurederivate mehr feststellbar waren, mit Wasser hydroxidfrei gewaschen
10 und anschließend über festem Kaliumcarbonat getrocknet. Das so gewonnene Lösungsmittelrecyclat (950 ml) enthielt 18,3 g/l 2,6-Diisopropylamin und konnte für die gleiche Umsetzung ohne Einschränkungen wieder eingesetzt werden (vgl. Beispiel 29); abhängig von der Menge an unpolaren Verunreinigungen im Naphthal-säureanhydrid bzw. von der Reinheit des eingesetzten primären
15 Amins mußte alle 2 bis 5 Zyklen eine destillative Aufarbeitung des Lösungsmittels gemäß Beispiel 27 oder eine Aktivkohlebehandlung erfolgen.

20 Beispiele 27 bis 28: Kombinierte extraktive und destillative Aufreinigung

1 l des abgetrennten Lösungsmittel/Amin-Gemisches aus Beispiel 16 (Beispiel 27) bzw. Beispiel 21 (Beispiel 28) wurde mehrfach mit
25 einer 2 gew.-%igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung extrahiert, bis im wäßrigen Extrakt keine Naphthalsäurederivate mehr feststellbar waren, und anschließend bei Normaldruck ohne Kolonne unter Stickstoff destilliert; der bis zu einer Temperatur von 180°C übergehende Vorlauf wurde verworfen. In Beispiel 27 wurden 870 ml eines
30 farblosen N-Methyl-2-pyrrolidondestillates, in Beispiel 28 840 ml eines gelbgefärbten Chinolindestillates erhalten, welche 34,2 g 2,6-Diisopropylanilin bzw. 33,1 g p-Aminoazobenzol enthielten; die Rückgewinnungsrate an Lösungsmittel betrug in beiden Fällen 95%, die an nichtumgesetztem Amin 84% (Beispiel 27) bzw. 81%
35 (Beispiel 28).

Beispiel 29: Wiederholung der Umsetzung aus Beispiel 16 mit aufgereinigtem Lösungsmittel aus Beispiel 26

40 Die Wiederholung der Umsetzung aus Beispiel 16 mit 1 l aufgereinigtem Lösungsmittel aus Beispiel 26 und einer auf 1 mol reduzierten Menge an neuzugesetztem primärem Amin III lieferte, unter Beibehaltung aller anderen Reaktionsparameter, 296,2 g N-2',6'-Diisopropylphenylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (II)
45 als weißes, kristallines Pulver mit einer Reinheit von 98%, was einer Ausbeute von 85% entspricht.

B) Herstellung von Perylimiden I

Beispiele 30 bis 83

- 5 Eine Lösung von 0,1 mol (a g) des Naphthalimids II in b_1 ml des Lösungsmittel L_1 wurde unter Rühren unter Stickstoff auf $T_1^\circ\text{C}$ erhitzt.

- Bei dieser Temperatur wurden x molare Äquivalente ("mÄq") (y g)
10 der Base B entweder als Lösung (L_2) in 150 ml tert.-Butylalkohol (TBA) bzw. 100 ml tert.-Amylalkohol (TAA) so zugesetzt, daß die Reaktionstemperatur nicht mehr als 5°C unter $T_1^\circ\text{C}$ abfiel, wobei die niedriger siedenden Hilfslösungsmittel TBA bzw. TAA kontinuierlich abdestilliert wurden, oder portionsweise als Feststoff
15 zugegeben.

- In Beispiel 32-33 wurden vor der Zugabe der Base noch 4,0 g NMP, in Beispiel 42-43 3,0 g NMP, in Beispiel 54-55 4,5 g NMP, in Beispiel 72-73 7,5 g NMP und in Beispiel 80-81 5,0 g NMP als Phasen-
20 vermittler zugesetzt.

- Nach einer Nachrührzeit von t_1 h bei $T_1^\circ\text{C}$ und Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 30°C (Beispiel 30-45) bzw. 60°C (Beispiel 46-83) wurde der ausgefallene, schwarzviolette Niederschlag unter
25 Schutzgas abfiltriert, nacheinander mit 200 ml des Lösungsmittels L_1 sowie 200 ml Tetrahydrofuran (Beispiel 30-37) bzw. Petrolether (Beispiel 38-83) gewaschen und dann unter Rühren in 500 ml des Lösungsmittels L_3 eingetragen (Beispiel 30-45) bzw. mit 750 ml des heißen Lösungsmittels L_3 (Beispiel 46-83) extrahiert.
30

- Die entstandene Suspension bzw. Lösung wurde durch portionsweise Zugabe von Eisessig oder halbkonzentrierter Schwefelsäure auf den jeweils gewünschten pH-Wert p eingestellt und dann gemäß den folgenden Verfahrensvarianten reoxidiert, wobei die Reoxidation
35 durch einen Farbumschlag von schwarzviolett nach dunkelrot bis orangerot (je nach dem eingesetzten Substrat) bis zur Farbkonzanz zu verfolgen war:

Verfahrensvariante VA: Reoxidation mit Wasserstoffperoxid

- 40 35 ml einer 30 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung wurden zugegeben, dann wurde der Ansatz t_3 h auf $T_3^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend unter Abkühlen auf Raumtemperatur 1-2 h nachgerührt.

- 45 Verfahrensvariante VB: Reoxidation mit Luftsauerstoff

30

Der Ansatz wurde auf $T_3^\circ\text{C}$ erhitzt, dann wurde t_3 h Luft (ca. 50–60 l/h) eingeleitet. Anschließend wurde der Ansatz unter langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur und weiterer Luftzufuhr 3–4 h nachgerührt.

5

Die Aufarbeitung erfolgte bei beiden Verfahrensvarianten (in Beispiel 30, 31 und 36 nach Zugabe von 500 ml verdünnter Schwefelsäure) durch kurzes Erhitzen auf $70\text{--}80^\circ\text{C}$, Abfiltrieren des ausgefallenen Produkts und Waschen zunächst mit Wasser und dann mit

10 Methanol bis zum neutralen Ablauf und Trocknen bei 100°C im Vakuum.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die bei Beispiel 46–83 in

15 Klammern angegebenen Ausbeuten sind jeweils auf den maximal möglichen Umsatz von 50% bezogen.

Dabei bedeuten:

20 Exxsol: Exxsol® D 80; Gemisch aus hochsiedenden ($\text{Sdp.} > 230^\circ\text{C}$) Mono- und Bicycloalkanen aus dem Rohöl-Crackprozeß (Exxon Chemicals Inc.)

B1: Kalium-tert.-butylat

B2: Kaliummethylat

25 B3: Kaliumhydroxid

TBA: tert.-Butylalkohol

TAA: tert.-Amylalkohol

verd. HCl: 5 gew.-%ige Salzsäure

30

35

40

45

Tabelle 2

Bsp	V	II aus Bsp	a [g]	L ₁	b ₁ [ml]	T ₁ [°C]	B	x/y [mÅg]/[g]	L ₂	t ₁ [h]	L ₃	pH p	T ₃ [°C]	t ₃ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Rein- heit [%]
30	VA	1	21,1	Dekalin	200	120	B1	2,2/24,6	-	2,0	Wasser	10	40	4	19,2/92	> 95
31	VB	1	21,1	Xylol	300	120	B2	2,2/17,5	-	5,0	Methanol	9	60	2	18,8/90	> 95
32	VA	1	21,1	Exxsol	250	130	B3	2,5/13,9	-	5,0	verd.HCl	< 1	40	4	18,4/88	> 95
33	VB	1	21,1	Xylol	300	130	B2	2,4/19,1	-	2,0	NMP	6-7	60	2	17,8/85	> 95
34	VA	2	32,3	Dekalin	300	130	B2	2,4/19,1	-	3,5	Methanol	6-7	40	4	26,7/83	> 98
35	VB	2	32,3	Dekalin	300	130	B1	2,1/23,5	-	2,0	Eisessig	2-3	50	3	24,1/75	> 98
36	VA	3	36,6	Dekalin	300	130	B1	2,1/23,5	-	2,0	Methanol	9	40	4	30,9/85	> 98
37	VB	3	36,6	Dekalin	300	130	B1	2,1/23,5	-	2,0	Eisessig	2-3	50	3	29,8/82	> 98
38	VA	4	28,2	Xylol	500	130	B1	2,2/24,6	-	2,0	Wasser	5-6	40	4	21,3/76	> 95
39	VA	4	28,2	Exxsol	450	140	B1	2,2/24,6	TBA	0,5	Methanol	5-6	40	4	21,9/78	> 95
40	VA	6	27,9	Mesitylen	200	120	B2	2,4/19,1	-	1,0	verd.HCl	< 1	40	4	21,1/76	> 98
41	VB	6	27,9	Mesitylen	200	120	B2	2,4/19,1	-	1,0	verd.HCl	< 1	60	2	20,5/74	> 98
42	VA	6	27,9	Exxsol	250	120	B2	2,2/17,5	-	0,5	Eisessig	2-3	40	4	23,6/85	> 98
43	VB	6	27,9	Exxsol	250	120	B2	2,2/17,5	-	0,5	Eisessig	2-3	50	3	23,0/83	> 98
44	VA	6	27,9	Dekalin	200	120	B1	2,2/24,6	TBA	0,5	Eisessig	2-3	40	4	25,0/90	> 98
45	VB	6	27,9	Dekalin	200	120	B1	2,2/24,6	TBA	0,5	Eisessig	2-3	50	3	24,4/88	> 98
46	VA	9	27,3	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	-	0,5	Wasser	3-4	40	4	11,7/(86)	> 95
47	VB	9	27,3	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	-	0,5	Wasser	3-4	50	3	11,4/(84)	> 95
48	VA	10	28,7	Xylol	400	160	B1	2,2/24,6	-	2,0	Wasser	3-4	40	4	13,0/(91)	> 98
49	VB	10	28,7	Xylol	400	160	B1	2,2/24,6	-	2,0	Wasser	3-4	50	3	12,0/(87)	> 98
50	VA	10	28,7	Dekalin	400	160	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Methanol	3-4	40	4	13,3/(93)	> 98
51	VB	10	28,7	Dekalin	400	160	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Methanol	3-4	50	3	12,7/(89)	> 98
52	VA	13	30,1	Mesitylen	500	180	B1	2,2/24,6	-	1,0	Wasser	3-4	40	4	12,4/(83)	> 98

Bsp	V	II aus Bsp	a [g]	L ₁	b ₁ [ml]	T ₁ [°C]	B	x/y [mÅq]/[g]	L ₂	t ₁ [h]	L ₃	pH p	T ₃ [°C]	t ₃ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Rein- heit [%]
53	VB	13	30,1	Mesitylen	500	180	B1	2,2/24,6	-	1,0	Wasser	3-4	50	3	12,1/(81)	> 98
54	VA	13	30,1	Exxsol	500	180	B2	2,2/17,5	-	0,5	Wasser	3-4	40	4	11,7/(78)	> 95
55	VB	13	30,1	Exxsol	500	180	B2	2,2/17,5	-	0,5	Wasser	3-4	50	3	11,5/(77)	> 95
56	VA	13	30,1	Dekalin	500	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	40	4	13,0/(87)	> 95
57	VB	13	30,1	Dekalin	500	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	50	3	12,6/(84)	> 95
58	VA	14	30,1	Exxsol	400	180	B1	2,1/23,5	-	2,0	Wasser	3-4	50	3	12,4/(83)	> 98
59	VB	14	30,1	Exxsol	400	180	B1	2,1/23,5	-	2,0	Wasser	3-4	60	2	12,6/(84)	> 98
60	VA	14	30,1	Dekalin	350	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	3-4	50	3	13,3/(89)	> 98
61	VB	14	30,1	Dekalin	350	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	3-4	60	2	13,2/(88)	> 98
62	VA	16	35,7	Dekalin	350	180	B1	2,1/23,5	-	2,0	Methanol	3-4	50	3	15,3/(86)	> 98
63	VB	16	35,7	Dekalin	350	180	B1	2,1/23,5	-	2,0	Methanol	3-4	60	2	14,8/(83)	> 98
64	VA	16	35,7	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	50	3	16,3/(92)	> 98
65	VB	16	35,7	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	60	2	16,0/(90)	> 98
66	VA	20	38,6	Mesitylen	300	160	B1	2,2/24,6	-	2,0	Methanol	3-4	50	3	16,1/(84)	> 98
67	VB	20	38,6	Mesitylen	300	160	B1	2,2/24,6	-	2,0	Methanol	3-4	60	2	16,1/(84)	> 98
68	VA	20	38,6	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	3-4	50	3	16,7/(87)	> 98
69	VB	20	38,6	Dekalin	400	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	3-4	60	2	16,3/(85)	> 98
70	VA	21	37,7	Exxsol	800	200	B1	2,1/23,5	-	3,0	Wasser	5-6	30	6	14,5/(77)	> 95
71	VB	21	37,7	Exxsol	800	200	B1	2,1/23,5	-	3,0	Wasser	5-6	30	6	14,3/(76)	> 95
72	VA	21	37,7	Dekalin	600	180	B2	2,2/17,5	-	2,0	Wasser	5-6	30	6	15,2/(81)	> 95
73	VB	21	37,7	Dekalin	600	180	B2	2,2/17,5	-	2,0	Wasser	5-6	30	6	14,8/(79)	> 95
74	VA	21	37,7	Dekalin	750	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	5-6	30	6	15,4/(82)	> 95
75	VB	21	37,7	Dekalin	750	180	B1	2,1/23,5	TAA	1,0	Wasser	5-6	30	6	15,4/(82)	> 95
76	VA	24	28,7	Exxsol	500	160	B1	2,1/23,5	-	2,0	Wasser	3-4	40	4	11,3/(79)	> 96
77	VB	24	28,7	Dekalin	500	160	B1	2,1/23,5	-	2,0	Wasser	3-4	60	2	11,1/(78)	> 96

Bsp	V	II aus Bsp	a [g]	L ₁	b ₁ [ml]	T ₁ [°C]	B	x/y [mÄq]/[g]	L ₂	t ₁ [h]	L ₃	pH p	T ₃ [°C]	t ₃ [h]	Ausbeute [g]/[%]	Rein- heit [%]
78	VA	25	31,7	Mesitylen	600	160	B1	2,2/24,6	-	2,5	Wasser	3-4	40	4	11,7/(74)	> 96
79	VB	25	31,7	Mesitylen	600	160	B1	2,2/24,6	-	2,5	Wasser	3-4	60	2	11,4/(72)	> 96
80	VA	25	31,7	Dekalin	500	180	B2	2,2/17,5	-	1,0	Wasser	3-4	40	4	12,1/(77)	> 96
81	VB	25	31,7	Dekalin	500	180	B2	2,2/17,5	-	1,0	Wasser	3-4	60	2	12,1/(77)	> 96
82	VA	25	31,7	Dekalin	600	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	40	4	13,4/(85)	> 96
83	VB	25	31,7	Dekalin	600	180	B1	2,1/23,5	TAA	0,5	Wasser	3-4	60	2	12,9/(82)	> 96

Beispiele 84 bis 87: Quasikontinuierliche Fahrweise

Eine Lösung von 0,1 mol der Naphthalimide II aus den Beispielen 1
5 (21,1 g; Beispiel 84), 6 (27,9 g; Beispiel 85), 13 (30,1 g; Beispiel 86) und 16 (35,7 g; Beispiel 87) in jeweils 500 ml 120°C heißem Dekalin wurde kontinuierlich in einem Rohrreaktor mit Y-förmiger Mischdüse (Innendurchmesser 1 mm) bei 180°C mit einer ebenfalls 120°C heißen Lösung von 0,22 mol (24,6 g) Kalium-tert.-
10 butylat in 400 ml Dekalin gemischt und zur Reaktion gebracht. Die Zudosierungsgeschwindigkeiten der beiden Lösungen und die Rohrdimensionen wurden so gewählt, daß sich Reaktor-Verweilzeiten von 120 sec ergaben.

15 Das jeweils aus dem Reaktor austretende Reaktionsgemisch wurde auf 50°C abgeschreckt, gemäß Verfahrensvariante VA mit Wasserstoffperoxid reoxidiert und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Es wurden 19,0 g (Beispiel 84), 22,7 g (Beispiel 85), 12,0 g
20 (Beispiel 86) bzw. 15,5 g (Beispiel 87) der entsprechenden Perylimide I erhalten, was auf den Umsatz bezogenen Ausbeuten von jeweils 91%, 82%, 80% bzw. 87% entspricht. Die Produktreinheiten lagen bei > 95% (Beispiele 84 und 86) bzw. > 98% (Beispiele 85 und 87).

25

Beispiele 88 und 89: Rückgewinnung von Naphthalimid II

Die Rekristallisation des nach der Extraktion des Kúpensalzes am Ende der Dimerisierung verbleibenden Filterkuchens aus Beispiel
30 56 (Beispiel 88) bzw. Beispiel 64 (Beispiel 28) aus N-Methyl-2-pyrrolidon lieferte 15,4 g bzw. 17,0 g des entsprechenden unumgesetzten Naphthalimids II mit einer Reinheit > 97%, was einer Rückgewinnungsrate von 90% (Beispiel 88) bzw. 88% (Beispiel 89) entspricht.

35

Beispiel 90: Wiederholung der Umsetzung aus Beispiel 64 mit aufgereinigtem Naphthalimid aus Beispiel 89

40 Die Wiederholung der Umsetzung aus Beispiel 64 mit 35,7 g aufgereinigtem N-(2,6-Diisopropylphenyl)naphthalimid aus Beispiel 89 ergab 16,2 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid als orangerotes, kristallines Pulver mit einer Reinheit > 98%, was einer Ausbeute von 91% entspricht.

45

B) Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid

Beispiel 91

Das gemäß der in Beispiel 44 beschriebenen Vorgehensweise erhaltene Kùpensalz von N,N'-Dicyclohexylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid wurde unter Rùhren in 500 ml Toluol suspendiert, portionsweise mit insgesamt 0,4 mol (27,2 g) Natriumethylat versetzt und auf 100°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden unter Rùhren kontinuierlich über einen Zeitraum von 20 min insgesamt 60 ml einer 15 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung zudosiert.

Nach einer Nachrùhrzeit von 10 min und Abkùhlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene gelbbraune Niederschlag abfiltriert, mit Isopropanol neutral gewaschen, in die 50-fache Menge an 10 gew.-%iger Salzsäure eingetragen, 10 min zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekùhlt, abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Es wurden 17,3 g Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid als dunkelrotes amorphes Pulver mit einer Reinheit > 97% erhalten, was einer Ausbeute von 88% entspricht.

Beispiel 92

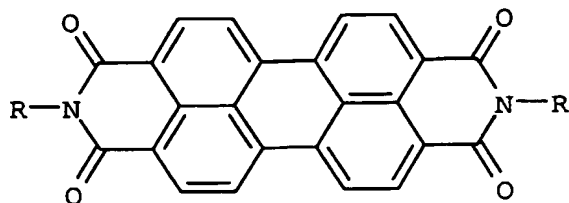
Das gemäß der in Beispiel 56 beschriebenen Vorgehensweise erhaltene Kùpensalz von N,N'-Bis(3,5-dimethylphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid wurde mit insgesamt 600 ml einer sauerstofffreien, 60°C warmen Mischung aus Isopropanol und Wasser im Verhältnis 4:1 aus dem Filterkuchen der Dimerisierungsreaktion extrahiert und mit 90 g Kaliumhydroxid versetzt.

Nach einer Nachrùhrzeit von 5 h bei 80°C und Abkùhlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene gelbbraune Niederschlag abfiltriert, mit Isopropanol neutral gewaschen, in die 50-fache Menge an 10 gew.-%iger Salzsäure eingetragen, 10 min zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekùhlt, abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Es wurden 8,2 g Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid als dunkelrotes amorphes Pulver mit einer Reinheit > 98%, was einer Ausbeute von 84%, bezogen auf den maximal möglichen Umsatz von 50%, entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

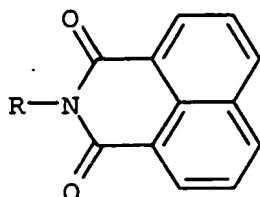
Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel II

37



II

5

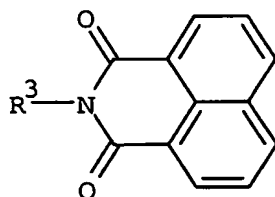
dadurch gekennzeichnet, daß man die Dimerisierung in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium durchführt und die dabei als Alkalimetallsalz anfallende Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids anschließend in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert.

10

15

2. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der Formel IIa

20



IIa

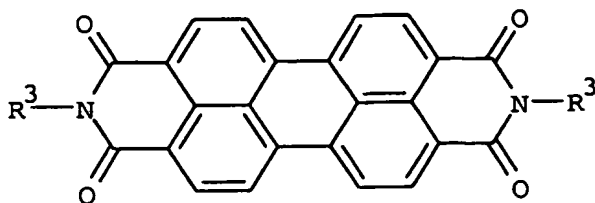
25

in der R^3 Cyclohexyl oder Phenyl, das jeweils durch bis zu drei C_1 - C_4 -Alkylreste substituiert sein kann, bedeutet, in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden Reaktionsmedium dimerisiert und die anschließende Reoxidation der dabei als Alkalimetallsalz anfallenden Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids der Formel Ia

30

35

40



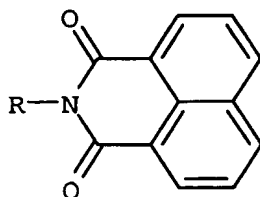
Ia

45

in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, einer alkalimetallhaltigen Base und von Wasser vornimmt, so daß das Diimid zum Tetraalkalimetallsalz der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure verseift wird, und abschließend dieses Salz unter

5 Einwirkung einer wäßrigen anorganischen Säure in das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid überführt.

3. Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-imiden der allgemeinen Formel II



II

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

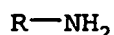
Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

39

durch Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid mit einem primären Amin der allgemeinen Formel III



III

5

dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines polar-aprotischen organischen Lösungsmittels sowie einer organischen oder anorganischen Säure oder eines sauren Übergangsmetallsalzes als Katalysator oder in Gegenwart von Phenol vornimmt.

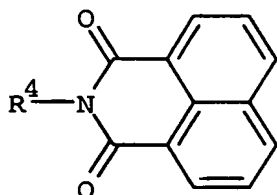
10

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids II und seiner Hydrolyseprodukte einer Extraktion oder einer azeotropen Destillation unter Normaldruck unterwirft und auf diese Weise das organische Lösungsmittel zusammen mit nichtumgesetztem Amin für weitere Umsetzungen zurückgewinnt.

20

5. Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel IIb

25



IIb

30

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R⁴ C₁-C₃₀-Alkyl, das durch C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR¹, -N(R¹)₂, -SO₂NH₂, -SO₂N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert ist und dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen sein kann;

40

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert ist;

45

40

Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/ oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert ist;

5

Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R¹)₂, -CON(R¹)₂ und/ oder -COOR¹ ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

10

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

R² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC/EP 03/03901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09B5/62 C09B57/08 C07D221/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 6, 10 August 1992 (1992-08-10) Columbus, Ohio, US; abstract no. 50766j, H.OKAZAKI ET AL.: "Manufacture of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide" page 108; XP002251037 abstract -& JP 03 223282 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 2 October 1991 (1991-10-02) ---	1
A	EP 0 525 538 A (MILES INC) 3 February 1993 (1993-02-03) cited in the application the whole document --- -/--	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2003

Date of mailing of the international search report

27/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ginoux, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03901

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 919 848 A (HARNISCH HORST) 24 April 1990 (1990-04-24)	5
Y	examples 1-4, 15, 18, 148, 151	3, 4
Y	Spalte 26, Zeile 4 - Zeile 14 column 28, line 54 - line 59 ---	3, 4
X	US 4 197 111 A (ARNEKLEV DUANE R ET AL) 8 April 1980 (1980-04-08) Tabelle I, Verbindungen 12, 13 claims 1, 15, 16 ---	5
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 12, 21 March 1977 (1977-03-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 74420j, Z. JANKOWSKI ET AL: "N-(1-benzotriazolyl)naphthalimide derivatives" page 93; XP002251038 abstract & PL 78 458 A 14 July 1975 (1975-07-14) -----	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03901

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 03223282	A	02-10-1991	NONE		
EP 0525538	A	03-02-1993	US	5247088 A	21-09-1993
			CA	2073747 A1	31-01-1993
			DE	69211239 D1	11-07-1996
			DE	69211239 T2	02-10-1996
			EP	0525538 A2	03-02-1993
			JP	5194512 A	03-08-1993
US 4919848	A	24-04-1990	DE	3535496 A1	16-04-1987
			AT	61427 T	15-03-1991
			DE	3677868 D1	11-04-1991
			EP	0217256 A2	08-04-1987
			JP	1932278 C	26-05-1995
			JP	6062571 B	17-08-1994
			JP	62089665 A	24-04-1987
US 4197111	A	08-04-1980	NONE		
PL 78458	A	30-06-1975	PL	78458 A5	30-06-1975

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09B5/62 C09B57/08 C07D221/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 6, 10. August 1992 (1992-08-10) Columbus, Ohio, US; abstract no. 50766j, H.OKAZAKI ET AL.: "Manufacture of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide" Seite 108; XP002251037 Zusammenfassung -& JP 03 223282 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) ---	1
A	EP 0 525 538 A (MILES INC) 3. Februar 1993 (1993-02-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-5
-/-		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ginoux, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 919 848 A (HARNISCH HORST) 24. April 1990 (1990-04-24)	5
Y	Beispiele 1-4,15,18,148,151	3,4
Y	Spalte 26, Zeile 4 - Zeile 14 Spalte 28, Zeile 54 - Zeile 59 ---	3,4
X	US 4 197 111 A (ARNEKLEV DUANE R ET AL) 8. April 1980 (1980-04-08) Tabelle I, Verbindungen 12,13 Ansprüche 1,15,16 ---	5
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 12, 21. März 1977 (1977-03-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 74420j, Z. JANKOWSKI ET AL: "N-(1-benzotriazolyl)naphthalimide derivatives" Seite 93; XP002251038 Zusammenfassung & PL 78 458 A 14. Juli 1975 (1975-07-14) -----	5

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 03223282	A	02-10-1991	KEINE		
EP 0525538	A	03-02-1993	US	5247088 A	21-09-1993
			CA	2073747 A1	31-01-1993
			DE	69211239 D1	11-07-1996
			DE	69211239 T2	02-10-1996
			EP	0525538 A2	03-02-1993
			JP	5194512 A	03-08-1993
US 4919848	A	24-04-1990	DE	3535496 A1	16-04-1987
			AT	61427 T	15-03-1991
			DE	3677868 D1	11-04-1991
			EP	0217256 A2	08-04-1987
			JP	1932278 C	26-05-1995
			JP	6062571 B	17-08-1994
			JP	62089665 A	24-04-1987
US 4197111	A	08-04-1980	KEINE		
PL 78458	A	30-06-1975	PL	78458 A5	30-06-1975